

05 OKT 2004

EP04/11102



RECEIVED
02 NOV 2004
WIPO PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 48 106.0
Anmeldetag: 16. Oktober 2003
Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH,
65929 Frankfurt/DE
Bezeichnung: Azopigmentpräparationen für den Verpackungstief-
und Flexodruck
IPC: C 09 B, C 09 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 09. September 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Faust

Beschreibung**5 Azopigmentpräparationen für den Verpackungstief- und Flexodruck**

Die Erfindung betrifft Azopigmente, die mit einem speziellen Naturharzderivat mit hoher Säurezahl präpariert sind und bei der Verwendung in Konzentraten z.B. für Verpackungstiefdruck und Flexodruckfarben verbesserte anwendungstechnische

10 Eigenschaften aufweisen, speziell verbesserte Rheologie.

Druckfarben, besonders Verpackungstiefdruck- und Flexodruckfarben, werden im Firis und Lösemittel mit hoher Pigmentkonzentration dispergiert. Das so erhaltene Konzentrat für Druckfarben kann zur fertigen Druckfarbe weiterverarbeitet werden.

15 Konzentrate für Druckfarben haben in der Regel einen Pigmentgehalt von bis zu 35%. Nach der Dispergierung werden Konzentrate meistens in speziellen Behältern zwischengelagert und später weiterkonfektioniert.

Die zeitliche Verzögerung bis zur Verarbeitung zur Druckfarbe durch Lagerung hat in den meisten Fällen einen Strukturaufbau in dem Konzentrat der Druckfarbe zur

20 Folge. Dieser Strukturaufbau ist bedingt durch die hohen Konzentrationen und der damit verbundenen Wechselwirkung der Pigmentteilchen untereinander. Er führt im Extremfall zum Eindicken des Farbkonzentrates, was ein Verdünnen des eingedickten Konzentrates mit Lösemittel erforderlich macht.

Da es sich um zeitabhängige Strukturänderungen handelt, wird bei diesem rheologischen Effekt von Thixotropie gesprochen.

25 In der EP-A-0 796 900 werden Pigmentpräparationen für wasserverdünnbare Druckfarben, die ein Harz mit einer Säurezahl bis 300 mg KOH/g enthalten, offenbart. Bei Azopigmenten zeigen diese Präparationen jedoch noch deutliches thixotropes Verhalten.

Es bestand daher die Aufgabe, Azopigmente so zu präparieren, dass sie nicht nur gute coloristische Eigenschaften, wie z.B. Glanz aufweisen sondern auch fließfähig

sind, insbesondere bei der Herstellung zum Druckfarbenkonzentrat, bei der weiteren Verarbeitung und bei der Lagerung.

Es wurde gefunden, dass nachstehende Azopigmentpräparation

- 5 überraschenderweise die gestellte Aufgabe löst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Azopigmentpräparation, enthaltend

- a) mindestens ein Azopigment, bevorzugt ein Diarylgelbpigment,
- b) ein Harz auf Basis von Kolophonium oder modifiziertem Kolophonium mit
10 einer Säurezahl gleich oder größer als 320 mgKOH /g, bevorzugt gleich oder größer als 330 mg KOH/g, und
- c) einem Ammoniumsalz eines sulfonierten Diarylgelbpigments.

Bevorzugte Azopigmentpräparationen bestehen im wesentlichen aus

- 15 50 bis 90 Gew.-%, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, an Komponente a),
5 bis 45 Gew.-%, insbesondere 10 bis 38 Gew.-%, an Komponente b), und
0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, an Komponente c),
jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Azopigmentpräparation.

- 20 Als Azopigmente a) kommen Monoazo-, Disazo-, β -Naphtol-, Naphtol AS-, Acetoacetylamino-Benzimidazolon-, Acetoacetylamino-Chinazolindion- sowie Acetoacetylamino-Chinoxalindionpigmente in Frage.

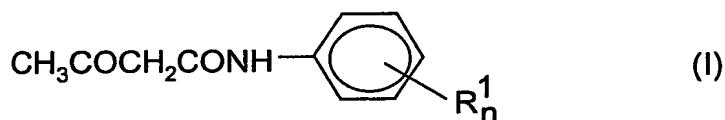
- 25 Als Azopigmente kommen beispielsweise solche mit einer Aminkomponente aus der Gruppe Anilin, 2-Nitroanilin, Anthranilsäuremethylester, 2,5-Dichloro-anilin, 2-Methyl-4-chloroanilin, 2-Trifluormethyl-4-chloroanilin, 2,4,5-Trichloroanilin; 3-Amino-4-methyl-benzamid, 4-Amino-3-chloro-N'-methylbenzamid, o-Toluidin, o-Dianisidin, 2,2',5,5'-Tetrachlorbenzidin, 2-Amino-5-methyl-benzolsulfonsäure und 2-Amino-4-chloro-5-methyl-benzolsulfonsäure in Betracht.

- 30 Von besonderem Interesse für Azopigmente sind folgende Aminkomponenten: 4-Methyl-2-nitro-phenylamin, 4-Chloro-2-nitro-phenylamin, 3,3'-Dichloro-biphenyl-4,4'-diamin, 3,3-Dimethyl-biphenyl-4,4'-diamin, 4-Methoxy-2-nitro-phenylamin, 2-Methoxy-4-nitro-phenylamin, 4-Amino-2,5-dimethoxy-N-phenyl-benzensulfonamid, 5-Amino-isophthalsäuredimethylester, Anthranilsäure, 2-Trifluoromethyl-phenylamin,

- 2-Amino-terephthalsäuredimethylester, 1,2-Bis-(2-Amino-phenoxy)-ethan, 2-Amino-4-chloro-5-methyl-benzensulfonsäure, 2-Methoxyphenylamin, 4-(4-Amino-benzoylamino)-benzamid, 2,4-Dinitro-phenylamin, 3-Amino-4-chloro-benzamid, 4-Nitrophenylamin, 2,5-Dichloro-phenylamin, 4-Methyl-2-nitro-phenylamin, 2-Chloro-5-nitro-phenylamin, 2-Methyl-5-nitro-phenylamin, 2-Methyl-4-nitro-phenylamin, 2-Methyl-5-nitro-phenylamin, 2-Amino-4-chloro-5-methyl-benzensulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-1-sulfonsäure, 2-Amino-5-chloro-4-methyl-benzolsulfonsäure, 2-Amino-5-chloro-4-methyl-benzensulfonsäure, 2-Amino-5-methyl-benzolsulfonsäure, 2,4,5-Trichloro-phenylamin, 3-Amino-4-methoxy-N-phenylbenzamid, 4-Amino-benzamid, 2-Amino-benzoësäure-methylester, 4-Amino-5-methoxy-2,N-dimethyl-benzensulfonamid, 2-Amino-N-(2,5-dichloro-phenyl)-terephthalsäuremonomethyl ester, 2-Amino-benzoësäurebutylester, 2-Chloro-5-trifluoromethyl-phenylamin, 4-(3-Amino-4-methyl-benzoylamino)-benzensulfonsäure, 4-Amino-2,5-dichloro-N-methyl-benzensulfonamid, 4-Amino-2,5-dichloro-N,N-dimethyl-benzensulfonamid, 6-Amino-1H-chinazolin-2,4-dion, 4-(3-Amino-4-methoxy-benzoylamino)-benzamid und 4-Amino-2,5-dimethoxy-N-methyl-benzensulfonamid.

Als Azopigmente kommen beispielsweise solche mit einer Kupplungskomponente aus der Gruppe der Acetessigsäurearylide der allgemeinen Formel (I),

20



in welcher

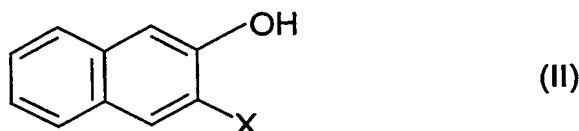
- n eine Zahl von 0 bis 3 bedeutet, und
 25 R¹ eine C₁-C₄-Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl; eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, wie Methoxy oder Ethoxy; eine Trifluormethylgruppe; eine Nitrogruppe; ein Halogenatom wie Fluor, Chlor oder Brom; eine NHCOCH₃-Gruppe; eine SO₃H-Gruppe; eine SO₂NR¹⁰R¹¹-Gruppe, in der R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten; eine COOR¹⁰-Gruppe, in der R¹⁰ die vorstehend genannte Bedeutung hat; oder eine COONR¹²R¹³-Gruppe sein kann, in der R¹² und R¹³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht, wobei der Phenylring durch ein

5

zwei oder drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Nitro, Halogen, COOR¹⁰, wobei R¹⁰ die oben genannte Bedeutung hat, COONR¹⁰R¹¹, wobei R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sind und die vorstehend genannte Bedeutung haben, substituiert sein kann,

wobei bei n > 1 R¹ gleich oder verschieden sein kann;

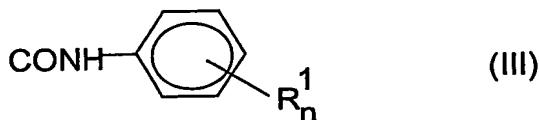
der 2-Hydroxynaphthaline der allgemeinen Formel (II),



in welcher

X für Wasserstoff, für eine COOH-Gruppe oder für eine Gruppe der allgemeinen Formel (III) steht,

15

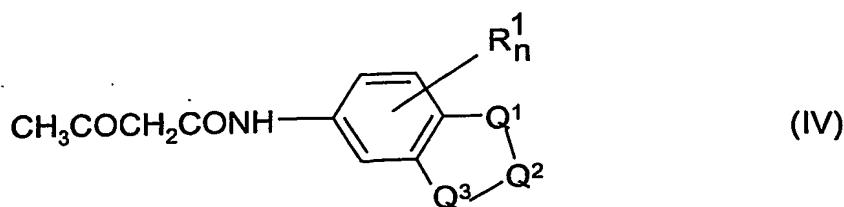


in welcher n und R¹ wie oben definiert sind;

der bisacetoacetylierten Diaminophenyle und -biphenyle, wobei der Phenyl- oder Biphenylring unsubstituiert oder mit 1, 2, 3 oder 4 gleichen oder verschiedenen Resten CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, NO₂, F, Cl, CF₃ substituiert sein können;

der Acetessigsäurearylide von zweikernigen Heterocyclen der allgemeinen Formel (IV),

25



in welcher n und R¹ wie oben definiert sind,

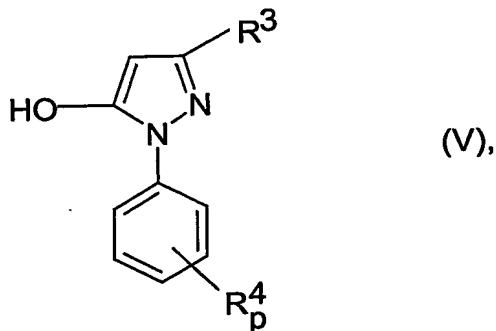
Q¹, Q² und Q³ gleich oder verschieden sein können und N, NR², CO, N-CO, NR²-CO, CO-N, CO-NR², CH, N-CH, NR²-CH, CH-N, CH-NR², CH₂, N-CH₂, NR²-CH₂, CH₂-N, CH₂-NR² oder SO₂, bedeuten,

5 wobei

- R² für ein Wasserstoffatom; für eine C₁-C₄-Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl; oder für eine Phenylgruppe steht, die unsubstituiert oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Nitro, Cyano ein oder mehrfach substituiert sein kann,
- 10 mit der Maßgabe, dass die Kombination von Q¹, Q² und Q³ mit den zwei Kohlenstoffatomen des Phenylrings einen gesättigten oder ungesättigten, fünf oder sechsgliedrigen Ring ergibt;

sowie der Pyrazolone der allgemeinen Formel (V)

15

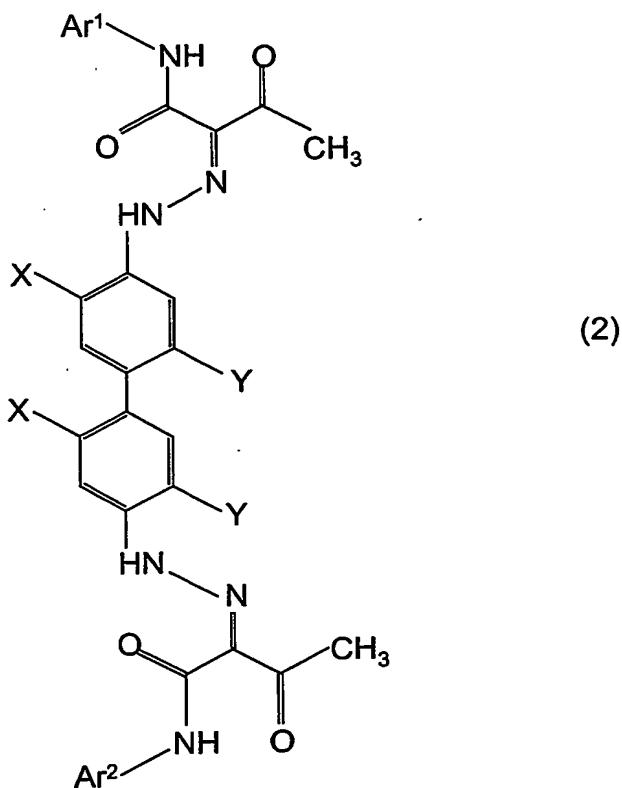


in welcher

- R³ eine Gruppe CH₃, COOCH₃ oder COOC₂H₅,
- R⁴ eine Gruppe CH₃, SO₃H oder ein Chlor-Atom, und
- 20 p eine Zahl von 0 bis 3 bedeutet,
wobei bei p > 1 R⁴ gleich oder verschieden sein kann,
in Betracht.

Besonders bevorzugte Azopigmente im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die

- 25 Diarylgelbpigmente.
Unter Diarylgelbpigmenten werden im allgemeinen solche der Formel (1)
verstanden,



worin Ar^1 und Ar^2 gleich oder verschieden sind und eine unsubstituierte oder mit ein bis drei Substituenten aus der Gruppe Halogen, wie Chlor, Methyl oder Methoxy

- 5 substituierte Phenylgruppe bedeuten, und X und Y unabhängig voneinander H oder Cl bedeuten.

Bevorzugte Diarylgelbpigmente im Sinne der vorliegenden Erfindung sind C.I.

Pigment Yellow 12, 13, 14, 17, 55, 63, 81, 83, 87, 90, 106, 113, 114, 121, 124, 126, 127, 136, 152, 170, 171, 172, 174, 176 und 188.

10

Als Komponente b) kommen vorzugsweise Diels-Alder-Addukte von Kolophonium mit einer dienophilen Komponente, wie Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure, in Betracht, wobei das Kolophonium vorzugsweise in Form handelsüblicher Kolophoniumarten, enthaltend Harzsäuren aus der Gruppe Abietinsäure,

- 15 Dehydroabietinsäure, Laevopimarsäure und Palustrinsäure eingesetzt wird. Selbstverständlich können auch die genannten Harzsäuren als solche eingesetzt werden. Bei der Diels-Alder-Reaktion wird insbesondere Lävopimarsäure, die über Gleichgewichtsreaktionen auch aus anderen Harzsäuren entstehen kann, mit einem

Dienophil umgesetzt. Solche Verbindungen sind bekannt und beschrieben in Encyclopedia of Chem. Techn., Vol. 17, 1968, S. 488-490.

Erfindungsgemäß werden Harze mit einer hohen Säurezahl von mindestens 320, vorzugsweise mindestens 330, insbesondere gleich oder größer als 340 mg KOH/g

- 5 Harz, verwendet. Das Harz weist als Säurefunktion die Carboxylgruppe der ursprünglichen Harzsäure sowie die beiden Carboxylgruppen oder die Säureanhydridfunktion des Dienophils auf. Die Säureanhydridgruppe kann verseift werden.

- 10 Als Komponente c) kommen Ammoniumsalze, vorzugsweise Tetraalkylammonium-Salze sulfonierter Diarylgelbpigmente in Betracht. Als Diarylgelbpigmente kommen die vorstehend genannten in Frage, besonders bevorzugt ist P.Y. 12. Da

- Komponente c) möglichst schwerlöslich in Wasser sein sollte, ist zweckmäßigerweise nur eine Sulfogruppe vorhanden, die entweder im Rest Ar¹ oder 15 in Ar² (Formel (1)) steht. Als Alkylreste des Ammoniumions kommen C₁-C₂₀-Alkylreste in Betracht. Vorzugsweise enthält das Ammoniumion mindestens einen C₁₀-C₂₀-Alkylrest, besonders bevorzugt zwei davon. Besonders bevorzugte Ammoniumionen sind Dioctadecyldimethylammonium und Dihexadecyldimethylammonium.

- 20 Die besonders bevorzugte Komponente c) ist das Dioctadecyldimethylammoniumsulfonat von Pigment Yellow 12. Die als Komponente c) beschriebenen Verbindungen sind als solche bekannt und in EP-A- 0 076 024 offenbart.

- 25 Die erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen können noch weitere Hilfsmittel (d), wie Dispergiermittel, Polyesteramide, anionische, kationische oder nichtionische Tenside, wie z.B. Alkoholoxalkylate, Antistatika, Extender, Stellmittel, Wachse, UV-Entschäumer, Antistaubmittel, Konservierungsmittel, Netzmittel, Antioxydantien, UV-Absorber, weitere Farbmittel zum Nuancieren, Lichtstabilisatoren, oder eine 30 Kombination davon enthalten. Bevorzugt werden Verbindungen auf Basis Fettalkohol-ethylenoxid-propylenoxid-addukt wie in EP-A- 0 587 021 beschrieben, eingesetzt.

Die weiteren Hilfsmittel werden meist in Mengen von 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das

Gesamtgewicht der Azopigmentpräparation, eingesetzt. Nuancierfarbmittel werden üblicherweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, meist 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Azopigmentpräparation, eingesetzt.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Azopigmentpräparation, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten a), b), c) und gegebenenfalls die weiteren Hilfsmittel d) miteinander mischt.

Die Komponenten c) und d) können prinzipiell zu einem oder mehreren Zeitpunkten

- 10 während der Azopigmentherstellung zugegeben werden.

Im Falle, dass Komponente a) ein Diarylgelbpigment ist, wird vorzugsweise so verfahren, dass man ein Acetoacetylanilid mit einem tetrazotiertem Diazoniumsalz des entsprechenden Benzidins, in Gegenwart der Komponente c) vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der

- 15 Azopigmentpräparation, kuppelt; die entstandene Pigmentsuspension mit einer wässrig-alkalischen Lösung der Komponente b) in einer Menge von 5 bis 45 Gew.-% kombiniert und auf eine Temperatur zwischen 65 und 150°C erhitzt; durch Ansäuern die Diarylgelbpigmentpräparation ausfällt und gegebenenfalls weitere Komponente d) in einer Menge von 0 bis 40 Gew.-% einarbeitet.

20

Die Diazotierung der Diazokomponente, vorzugsweise 3,3'-Dichlorbenzidin, kann nach üblichen Methoden durchgeführt werden.

Als Kupplungskomponenten werden beispielsweise Acetessigsäureanilid,

Acetessigsäure-o-toluidid, Acetessigsäure-m-toluidid, Acetessigsäure-m-xylidid,

- 25 Acetessigsäure-anisidid, Acetessigsäure-2,5-dimethoxy-4-chlor-anilid eingesetzt, zweckmäßigerweise in wässriger oder wässrig-organischer Suspension.

Die Azokupplung kann in Gegenwart einer oder mehrerer Verbindungen der Komponente c) erfolgen, wobei diese als wässrige Suspension oder Presskuchen

- 30 entweder der Kupplungssuspension oder dem Tetrazoniumsalz des Benzidins oder beiden zugesetzt sein kann, oder wobei die genannten Reaktionspartner gleichzeitig zusammengegeben werden.

Die Azokupplung erfolgt vorzugsweise in wässrigem oder wässrig-organischem Medium, bevorzugt bei einem pH zwischen 3 und 7, insbesondere zwischen 4 und 6, und einer Temperatur zwischen 15 und 30°C, insbesondere zwischen 20 und 30°C.

- 5 Anschließend wird die Pigmentsuspension mit einer wässrig-alkalischen Lösung, z.B. in verdünnter Natronlauge oder Kalilauge, eines Harzes b) versetzt, wobei die Harzmenge, bezogen auf Pigment, 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, ist. Anschließend wird das Gemisch für vorzugsweise mindestens 15 Minuten, normalerweise 30 Minuten bis 10 Stunden, auf eine Temperatur von 65 bis 150°C, bevorzugt 80 bis 120°C, besonders bevorzugt 85 bis 100°C, erhitzt.
- 10 Anschließend wird z.B. mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure ein pH-Wert von vorzugsweise 2 bis 6, besonders bevorzugt 3 bis 5, eingestellt, wobei die erfindungsgemäße Azopigmentpräparation ausfällt. Die Suspension wird filtriert, salzfrei gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls gemahlen.
- 15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden der Suspension des Azopigmentes 1 bis 3 Gew.-% eines Fettalkohol-alkoxylates, wie z.B. in EP-B1-0 587 021 beschrieben, als Komponente d) zugesetzt.
- 20 Die erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Elektretmaterialien, Farbfilter sowie von Tinten, Druckfarben und Saatgut.
- 25 Hochmolekulare organische Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen pigmentiert werden können, sind beispielsweise Celluloseverbindungen, wie beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetate oder Cellulosebutyrate, natürliche Bindemittel, wie beispielsweise Fettsäuren, fette Öle, Harze und deren Umwandlungsprodukte, oder Kunstharze, wie Polykondensate, Polyaddukte, Polymerisate und Copolymerisate, wie beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste und Phenolharze, wie Novolake oder Resole, Harnstoffharze, Polyvinyle, wie

- Polyvinylalkohole, Polyvinylacetale, Polyvinylacetate oder Polyvinylether, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen oder Polypropylen, Poly(meth)acrylate und deren Copolymerisate, wie Polyacrylsäureester oder Polyacrylnitrile, Polyamide, Polyester, Polyurethane,
- 5 Cumaron-Inden- und Kohlenwasserstoffharze, Epoxidharze, ungesättigte Kunstharze (Polyester, Acrylate) mit den unterschiedlichen Härtemechanismen, Wachse, Aldehyd- und Ketonharze, Gummi, Kautschuk und seine Derivate und Latices, Casein, Silikone und Silikonharze; einzeln oder in Mischungen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen
- 10 Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Dispersionen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäßigen Azopigmentpräparationen als Blend oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu pigmentierende, hochmolekulare
- 15 organische Material setzt man die erfindungsgemäßigen Azopigmentpräparationen in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, ein. Es ist in manchen Fällen auch möglich, anstelle einer gemahlenen und/oder gefinishten erfindungsgemäßigen Azopigmentpräparation ein entsprechendes Crude mit einer BET-Oberfläche von größer als $2 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt größer als $5 \text{ m}^2/\text{g}$,
- 20 einzusetzen. Dieser Crude kann zur Herstellung von Farbkonzentraten in flüssiger oder fester Form in Konzentrationen von 5 bis 99 Gew.-%, allein oder gegebenenfalls in Mischung mit anderen Crudes oder Fertigpigmenten, verwendet werden.
- 25 Die erfindungsgemäßigen Azopigmentpräparationen sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder Zweikomponentenpulvertonern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Latextoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.
- 30 Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe,

wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen geeignet als

- 5 Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und

- 10 hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung.

So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten

- 15 (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen als Farbmittel in

- 20 Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis, Mikroemulsionstinten sowie in solchen Tinten, die nach dem Hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet. Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen.

- 25 Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler). Mikroemulsionstinten enthalten im allgemeinen 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope

- 30 Verbindung.

"Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und

- 5 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein.
- 10

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen auch als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie auch für die subtraktive Farberzeugung, sowie als Farbmittel für elektronische Tinten („electronic inks“ bzw „e-inks“) oder „electronic paper“ („e-paper“) geeignet.

- 15 Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen lassen sich in für Tiefdruckfarben üblichen Firnissen, z.B. für Tiefdruck und Flexodruck, leicht dispergieren und ergeben Druckfarben mit hohem Glanz und besonders guten rheologischen Eigenschaften, nämlich geringerer Thixotropie.
- 20

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher insbesondere die Verwendung der beschriebenen Azopigmentpräparationen zur Herstellung von Druckfarben, insbesondere Tiefdruckfarben und Flexodruckfarben.

- 25 In den nachstehenden Beispielen bedeuten Prozente Gewichtsprozente, sofern nicht anders angegeben.

Beispiel 1

- 30 Zu einer Kuppelkomponentensuspension mit einem pH-Wert von 5,6, hergestellt durch Lösen von 37,6 Teilen Acetessigsäure-m-xylidid mit 29,4 Teilen 33 %iger Natronlauge in 500 Teilen Wasser und anschließendem Fällen mit 20 Teilen 80 %iger Essigsäure, werden 4 Teile eines Fettalkoholalkoxylates gemäß

EP-A-0 587 021, Beispiel 1, und 3,2 Teile Dioctadecyldimethylammoniumsulfonat von P.Y.12 (Komponente c) gegeben. Anschließend kuppelt man die Suspension in zwei Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 25°C und einem pH-Bereich 5,6 bis 4 mit einer ca. 10 %igen wässrigen 3,3'-Dichlorbenzidintetrazolösung (hergestellt

- 5 durch Bisdiazotierung von 23 Teilen 3,3'-Dichlorbenzidin in verdünnter HCl und Natriumnitrit). Mit Natronlauge stellt man den pH-Wert der Pigmentsuspension auf ca. 9 ein, versetzt mit einer Harzlösung bestehend aus 200 Teilen Wasser, 22,2 Teilen 33 %iger NaOH und 16,9 Teilen eines Maleinsäure-Kolophoniumadduktes mit der Säurezahl 360. Die Temperatur der Suspension wird auf 95°C erhöht und 1,5
10 Stunden gehalten. Bei 65°C (Abkühlung mit Eis) wird die Suspension mit Salzsäure auf pH 5 eingestellt, filtriert, salzfrei gewaschen, bei 80°C getrocknet und auf einer Stiftmühle gemahlen.

Man erhält 85 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 13.

15 Vergleichsbeispiel 1a

Man verfährt wie in Beispiel 1, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein Fumarsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 300 verwendet wird.

Man erhält 85 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 13.

20 Vergleichsbeispiel 1b

Man verfährt wie in Beispiel 1, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein Maleinsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 150 verwendet wird.

Man erhält 84 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 13.

25 Beispiel 2:

Zu einer Kuppelkomponentensuspension mit einem pH-Wert von 5,0, hergestellt durch indirekte Fällung aus 69,5 Teilen N-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-3-hydroxy-2-napthalincarboxamid gelöst in 81 Teilen 33 %iger Natronlauge in 400 Teilen Wasser und anschließendem Fällen in 400 Teilen Wasser, 81 Teilen 31%iger

- 30 Salzsäure, 10,2 Teilen 80 %iger Essigsäure, gibt man 3 Teile eines Fettalkoholalkoxylates gemäß EP-A-0 587 021, Beispiel 1.

Anschließend kuppelt man die Suspension in einer Stunde bei einer Temperatur von 40°C und einem pH-Bereich von 5 mit einer ca. 9 %igen wässrigen 3-Diazoniumchlorid-4-methoxy-N-phenylbenzamidlösung (hergestellt durch

Diazotierung von 44 Teilen 3-Amino-4-methoxy-N-phenylbenzamid in verdünnter HCl und Natriumnitrit).

Mit Natronlauge stellt man den pH-Wert der Pigmentsuspension auf ca. 9 ein und versetzt sie mit einer Harzlösung bestehend aus 400 Teilen Wasser, 32 Teilen

- 5 5 NaOH 33%ig und 17 Teilen eines Maleinsäure-Kolophoniumadduktes mit der Säurezahl 360. Die Temperatur der Suspension wird auf 95°C erhöht und 2 Stunden gehalten. Anschließend versetzt man die Suspension mit 5,5 Teilen eines handelsüblichen Fettalkoholalkoxylat gemäß EP-A-0 587 021, Beispiel 1. Bei 65°C 10 (Abkühlung mit Eis) wird die Suspension mit Salzsäure auf pH 5 eingestellt, filtriert, salzfrei gewaschen, in den Presskuchen 1,8 Teile Dioctadecyldimethylammoniumsulfonat von P.Y.12 (Komponente c) eingeknetet, bei 80°C getrocknet und auf einer Stiftmühle gemahlen. Man erhält 134 g einer Pigmentpräparation enthaltend P.R. 146.

15 Vergleichsbeispiel 2a

Man verfährt wie in Beispiel 2, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein Fumarsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 300 verwendet wird.

Man erhält 136 g einer Pigmentpräparation enthaltend P.R. 146.

20 Vergleichsbeispiel 2b

Man verfährt wie in Beispiel 2, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein Maleinsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 150 verwendet wird.

Man erhält 136 g einer Pigmentpräparation enthaltend P.R. 146.

25 Beispiel 3

In 600 Teile Wasser werden 0,3 Teile eines nichtionisches Tensides (Nonylphenoloxethylat), 19 Teile 33 %ige Natronlauge, 19 Teile 80 %iger Essigsäure gerührt und bei 10 °C 64,7 Teile Acetessig-säureanilid eingetragen. Anschließend 30 kuppelt man die Suspension in zwei Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 25°C und einem pH-Bereich von 5,6 bis 4 mit einer ca. 10 %igen wässrigen 3,3'-Dichlorbenzidintetrazolösung (hergestellt durch Bisdiazotierung von 23 Teilen 3,3'-Dichlorbenzidin in verdünnter HCl und Natriumnitrit). Mit Natronlauge stellt man den pH-Wert der Pigmentsuspension auf ca. 9 ein und versetzt sie mit 0,4 Teilen eines

Fettalkoholalkoxylates gemäß EP-A-0 587 021, Beispiel 1, mit einer Harzlösung bestehend aus 82 Teilen Wasser, 6,1 Teilen 33 %iger NaOH und 8,17 Teilen eines Maleinsäure-Kolophoniumadduktes mit der Säurezahl 360. Die Temperatur der Suspension wird auf 95°C erhöht und 3 Stunden gehalten. Anschließend versetzt

- 5 man die Suspension mit 1,2 Teilen Dioctadecyldimethyl-ammoniumsulfonat von P.Y.12 (Komponente c). Bei 65°C (Abkühlung mit Eis) wird die Suspension mit Salzsäure auf pH 5 eingestellt, filtriert, salzfrei gewaschen, bei 80°C getrocknet und auf einer Stiftmühle gemahlen.

Man erhält 65 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 12.

10

Vergleichsbeispiel 3a

Man verfährt wie in Beispiel 3, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein

Fumarsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 300 verwendet wird.

Man erhält 65 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 12.

15

Vergleichsbeispiel 3b

Man verfährt wie in Beispiel 3, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein

Maleinsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 150 verwendet wird.

Man erhält 66 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 12.

20

Beispiel 4

Zu einer Kuppelkomponentensuspension mit einem pH-Wert von 5,6, hergestellt

durch indirekte Fällung aus 49,9 Teilen Acetessigsäure-(2,5-dimethoxy-4-chlor-

anilid) gelöst in 25 Teilen 33 %iger Natronlauge in 200 Teilen Wasser und

- 25 anschließendem Fällen in 400 Teilen Wasser, 23,4 Teilen 80 %iger Essigsäure, gibt

man 5 Teile eines nichtionischen Tensides (Nonylphenoloxethylat). Anschließend

kuppelt man die Suspension in einer Stunde bei einer Temperatur von 20 bis 25°C

und einem pH-Bereich zwischen 5,6 und 4,5 mit einer ca. 10 %igen wässrigen

3,3'-Dichlor-benzidintetrazolösung (hergestellt durch Bisdiazotierung von 23 Teilen

- 30 DCB in verdünnter HCl und Natriumnitrit).

Mit Natronlauge stellt man den pH-Wert der Pigmentsuspension auf ca. 9 ein und

versetzt sie mit einer Harzlösung bestehend aus 150 Teilen Wasser, 8 Teilen NaOH

und 9,7 Teilen eines Maleinsäure-Kolophoniumadduktes mit der Säurezahl 360. Die

Temperatur der Suspension wird auf 95°C erhöht und 0,5 Stunden gehalten.

Anschließend versetzt man die Suspension mit 5 Teilen Dioctadecyldimethylammoniumsulfonat von P.Y.12 (Komponente c). Bei 65°C (Abkühlung mit Eis) wird die Suspension mit Salzsäure auf pH 4,5 eingestellt, filtriert, salzfrei gewaschen, bei 70°C getrocknet und auf einer Stiftmühle gemahlen.

- 5 Man erhält 91 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 83.

Beispiel 4a

Man verfährt wie in Beispiel 4, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein Maleinsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 340 verwendet wird.

- 10 Man erhält 92 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 83.

Vergleichsbeispiel 4b

Man verfährt wie in Beispiel 4, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein Maleinsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 300 verwendet wird.

- 15 Man erhält 91,5 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 83.

Vergleichsbeispiel 4c

Man verfährt wie in Beispiel 4, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein Maleinsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 150 verwendet wird.

- 20 Man erhält 92 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 83.

Beispiel 5

- Eine Kuppelkomponentensuspension mit einem pH-Wert von 5,5, hergestellt durch Lösen von 39,0 Teilen Acetessigsäure-o-anisidid mit 48,3 Teilen 33 %iger Natronlauge in 200 Teilen Wasser und anschließendem Fällen mit 33 Teilen 80 %iger Essigsäure, wird in zwei Stunden bei einer Temperatur von 18 bis 20°C und einem pH-Bereich 5,5 bis 4 mit einer ca. 10 %igen wässrigen 2-Diazoniumchlorid-5-nitroanisol-Lösung (hergestellt durch Diazotierung von 30,6 Teilen 5-Nitro-2-aminoanisol in verdünnter HCl und Natriumnitrit) gekuppelt. Mit Natronlauge stellt man den pH-Wert der Pigmentsuspension auf ca. 9 ein, versetzt mit einer Harzlösung bestehend aus 235 Teilen Wasser, 17,6 Teilen 33 %iger NaOH, 11 Teilen eines handelsüblichen Fettalkoholalkoxylat mit Trübungspunkt ca. 40°C. Die Temperatur der Suspension wird auf 95°C erhöht und 0,5 Stunden gehalten. Bei 65°C

(Abkühlung mit Eis) wird die Suspension mit Salzsäure auf pH 5 eingestellt, mit 5 Teilen Dioctadecyldimethylammoniumsulfonat von P.Y.12 (Komponente c) versetzt, filtriert, salzfrei gewaschen, bei 80°C getrocknet und auf einer Stiftmühle gemahlen. Man erhält 85 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 74.

5

Vergleichsbeispiel 5a

Man verfährt wie in Beispiel 5, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein Fumarsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 300 verwendet wird. Man erhält 85 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 74.

10

Anwendungsbeispiele

Herstellung von Dispergierkonzentraten zur Bestimmung der Thixotropie

15 Diese Prüfvorschrift dient zur Prüfung von Pigmenten und Pigmentpräparationen, die zur Produktion von lösemittelhaltigen Druckfarbenkonzentraten mit besonders hohen Pigmentkonzentrationen verwendet werden:

Zubehör:

20 Schüttelmaschine nach DIN 53 238. Typ "Disperser DAS 200 K" Lüftungsstufe 1, Schüttelfrequenz Stufe 2 (660 U/min.); Zirkoniumoxidkugeln: SAZ-Perlen Zirkonoxid 69%, ER 120S, enge Siebung, Ø = 1,0 – 1,25 mm; Sieb zum Abtrennen der Farbe von den Zirkoniumoxidkugeln, z.B. Metall- oder Textilsieb oder E-D-Schnellsieb grob, 1000 µm; Glasflaschen (210 ml) Ø 55 mm x 105 mm mit Metallschraubverschluss.

25

NC-Alkohol Tiefdruckfiris folgender Zusammensetzung:

30

25,0 %	Nitrocellulose (100 %)
<u>75,0 %</u>	Ethanol (wasserfrei)
100,0 %	

35 Lösemittelgemisch folgender Zusammensetzung:

98,0 %	Ethanol (99,9%)
<u>2,0 %</u>	Ethylacetat (99,9%)
100,0 %	

5 Durchführung:

Schüttelmaschinen-Anreibung

In die Glasflaschen werden 150g Zirkoniumoxidkugeln eingefüllt und je nach

Pigmentpräparation (siehe Tabelle 1) die entsprechende Menge Firnis,

- 10 Lösemittelgemisch und Pigmentpräparation eingewogen. Die Glasflaschen werden mit der Schüttelmaschine (Disperser DAS 200 K" Lüftungsstufe 1, Schüttelfrequenz Stufe 2 (660 U/min.) 45 min. lang geschüttelt.

Tabelle 1:

15

Pigmentpräparation	Pigmentkonz. [%]	Pigmentmenge [g]	Firnis [g]	Lösemittelgemisch [g]
P.Y. 13	24	24,00	38,00	38,00
P.Y. 12	24	20,00	40,00	40,00
P.Y. 74	25	25,00	40,00	35,00
P.Y. 83	13,5	13,50	44,00	42,50
P.R.146	23	23,00	40,00	37,00

Bestimmung der Fließkurve

Die Dispergierkonzentrate werden bei 23°C temperiert. Mit Hilfe eines

Rotationsviskosimeters - RS 1 der Firma Haake wird die Fließkurve aufgenommen:

- 20 1. Rotation (Scherrate γ) - Rampe - aufwärts, z.B.: von 0 - 250 1/s in 3 min.
 2. Rotation (Scherrate γ) - Rampe - abwärts, z.B.: von 250 - 0 1/s in 3 min.

Berechnung der Thixotropie:

Der Thixotropiewert ΔA wird durch die Differenz der Flächen zwischen der

- 25 Aufwärtskurve der τ - Achse und der Abwärtskurve der τ - Achse bestimmt.
 Diese Berechnung ist in den Messablauf integriert.

Erfindungsgemäß werden möglichst kleine ΔA -Werte angestrebt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

5

Pigmentpräparation nach Beispiel	ΔA in Pa/s
1	381
1a (Vergleich)	1111
1b (Vergleich)	2284
2	1254
2a (Vergleich)	1478
2b (Vergleich)	2092
3	1198
3a (Vergleich)	1393
3b (Vergleich)	1351
4	4503
4a	4628
4b (Vergleich)	4842
4c (Vergleich)	5029
5	121
5a (Vergleich)	137

Patentansprüche:

- 1) Azopigmentpräparation, enthaltend
 - a) mindestens ein Azopigment,
 - b) ein Harz auf Basis von Kolophonium oder modifiziertem Kolophonium mit einer Säurezahl gleich oder größer als 320 mgKOH /g, und
 - c) einem Ammoniumsalz eines sulfonierten Diarylgelbpigments.
- 2) Azopigmentpräparation nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das 10 Azopigment ein Diarylgelbpigment ist.
- 3) Azopigmentpräparation nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Diarylgelbpigment ein Pigment aus der Gruppe C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 17, 55, 63, 81, 83, 87, 90, 106, 113, 114, 121, 124, 126, 127, 136, 152, 170, 171, 172, 15 174, 176 und 188, oder eine Kombination davon, ist.
- 4) Azopigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Harz eine Säurezahl gleich oder größer als 330 mg KOH/g hat.
- 5) Azopigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Harz ein Diels-Alder-Addukt von Kolophonium mit Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure ist.
- 6) Azopigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass c) Dioctadecyldimethylammoniumsulfonat von 25 Pigment Yellow 12 bedeutet.
- 7) Azopigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, bestehend im wesentlichen aus 30 50 bis 90 Gew.-% an Komponente a), 5 bis 45 Gew.-%, an Komponente b), 0,1 bis 20 Gew.-% an Komponente c), und 0 bis 40 Gew.-% weiterer Hilfsmittel d),

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Azopigmentpräparation.

- 8) Verfahren zur Herstellung einer Azopigmentpräparation nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 durch Mischen der Komponenten a), b), c) und 5 gegebenenfalls d).
- 9) Verwendung einer Azopigmentpräparation nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, 10 Lacken, Anstrichfarben, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Elektretmaterialien, Farbfilter sowie von Tinten, Ink-Jet-Tinten, Druckfarben und Saatgut.
- 10) Verwendung nach Anspruch 9 zum Pigmentieren von Druckfarben, 15 insbesondere Tiefdruckfarben und Flexodruckfarben.

Zusammenfassung**Azopigmentpräparationen für den Verpackungstief- und Flexodruck**

- 5 Die Erfindung betrifft eine Azopigmentpräparation, enthaltend
- a) mindestens ein Azopigment,
 - b) ein Harz auf Basis von Kolophonium oder modifiziertem Kolophonium mit einer Säurezahl gleich oder größer als 320 mgKOH /g, und
 - c) einem Ammoniumsalz eines sulfonierten Diarylgelbpigments.